

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-175376

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

C 0 9 J 133/08

C 0 9 J 133/08

133/20

133/20

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-354008

(22) 出願日 平成8年(1996)12月17日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 野嶋 将晴

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(72) 発明者 珠久 茂和

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(74) 代理人 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 耐水性および耐スティッキング性の双方がバランス良く改善された保護層を有する感熱記録体を提供する。

【解決手段】 支持体上に、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、顔料と接着剤を主成分として含有する保護層を順次設けた感熱記録体において、該接着剤が、少なくとも(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸を含む単量体を、反応系水相の特定の溶存酸素濃度およびレドックス重合開始剤の酸化剤の特定の使用量の条件下にて乳化重合して得られた重合体エマルジョンである感熱記録体は耐水性および耐スティッキング性の双方においてバランス良く優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、顔料と接着剤を主成分として含有する保護層を順次設けた感熱記録体において、該接着剤が、少なくとも（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル、およびエチレン性不飽和カルボン酸を含む単量体を、下記条件①および②にて乳化重合して得られた重合体エマルジョンであることを特徴とする感熱記録体。

① 該単量体を乳化重合させる際、反応系水相の溶存酸素濃度を0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液における溶存酸素濃度以下に保持する。

② 該単量体を乳化重合させる際に、酸化剤－還元剤－活性剤からなるレドックス重合開始剤を使用し、該酸化剤の使用量が、該単量体100重量部に対して0.001～0.1重量部である。

【請求項2】 （メタ）アクリル酸エステルが、アクリル酸エチルまたはアクリル酸ブチルである請求項1に記載の感熱記録体。

【請求項3】 エチレン性不飽和カルボン酸が、イタコン酸またはメタクリル酸である請求項1または2に記載の感熱記録体。

【請求項4】 重合体エマルジョンの重合物のガラス転移温度が0～30℃である請求項1ないし3のいずれかに記載の感熱記録体。

【請求項5】 保護層中に、水溶性の多価金属塩を含有させた請求項1ないし4のいずれかに記載の感熱記録体。

【請求項6】 重合体エマルジョンの乾燥皮膜のトルエン可溶部が5%以下で、かつトルエン不溶部のトルエン膨潤度が200%以下である請求項1ないし5のいずれかに記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層上に保護層を有する感熱記録体に関するものであり、特に耐水性および耐スティッキング性（記録時にサーマルヘッドに感熱記録体が張り付くことに対する耐性）に優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 無色または淡色のロイコ染料と、有機または無機の呈色剤との発色反応を利用し、熱により両発色物質を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトでかつその保守も容易なため、例えばファクシミリや各種計算機の記録媒体等として幅広い分野において使用されている。その利用分野のなかには、ハンディターミナル用や各種ラベル用などの感熱記録体がある。かかる用途の感熱記録体は、

室外で雨天時に使用されたり或いは室内でも水と接触する条件下で使用されたりする可能性があるため、感熱記録体が耐水性に優れ濡れても破れたり、剥がれたりせず、しかも耐スティッキング性に優れた特性が要求されている。感熱記録体の耐水性を改良する目的で、特開昭49-36343号公報、特開昭54-133352号公報には、感熱記録層中に耐水化剤を添加する方法が記載され、また特公昭57-14998号公報、特公昭57-18520号公報、特開平2-8084号公報には、感熱記録層中に接着剤として疎水性高分子エマルジョンを用いる方法が記載されている。

【0003】 一方、スクラッチなどによる不要な発色を防止するため、あるいは記録層が各種の溶剤、可塑剤、油脂、油脂類などと接触して不要な発色を生じたり又は記録像が褪せたりするのを防止する目的で、感熱記録層上にポリビニルアルコールなどの水溶性高分子あるいは水溶性高分子と耐水化剤（架橋剤）を併用した保護層を設ける技術が種々提案されている（例えば実公昭59-9909号公報、実公昭62-26216号公報、特公平1-17478号公報、特公平4-30918号公報、特公平4-71716号公報、特公平4-77672号公報など）。また、特開昭54-128347号公報にはスチレン－アクリロニトリル－ブチルアクリレート共重合体エマルジョンの使用が、特公平4-22153号公報にはポリウレタン樹脂エマルジョンの使用が提案されている。そして、かかる保護層を設ける主目的が、溶剤、可塑剤、油脂類などに対するバリアー性の付与であるため、一般にはポリビニルアルコールやその誘導体などの水溶性高分子あるいは水溶性高分子と耐水化剤（架橋剤）との併用が実用化されている。しかしながら、感熱記録体の利用分野の拡大に伴い、支持体の種類や感熱記録層の構成も多様化しており、従来から提案されている水溶性高分子（耐水化剤の併用を含む）や高分子エマルジョンの使用によっても十分な耐水性と耐スティッキング性の双方が得られない場合があり、耐水性と耐スティッキング性がバランスよく改善された感熱記録体への要望が高まっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、耐水性および耐スティッキング性の双方がバランス良く改善された保護層を有する感熱記録体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、支持体上に、ロイコ染料と呈色剤を含有する感熱記録層、顔料と接着剤を主成分として含有する保護層を順次設けた感熱記録体において、該接着剤が、少なくとも（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸を含む単量体を、下記条件①および②にて乳化重合して得られた重合体エマルジョンである

ことを特徴とする感熱記録体に係る。その条件は、

① 該単量体を乳化重合させる際、反応系水相の溶存酸素濃度を0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液における溶存酸素濃度以下に保持する。

② 該単量体を乳化重合させる際に、酸化剤-還元剤-活性剤からなるレドックス重合開始剤を使用し、該酸化剤の使用量が、該単量体100重量部に対して0.001~0.1重量部である。

本発明者等は鋭意検討の結果、支持体上に、感熱記録層、および顔料と接着剤を主成分として含有する保護層を順次設けた感熱記録体において、特定の単量体を、特定の乳化重合条件で重合させて得られた重合体エマルジョンを該接着剤に用いることにより、耐水性および耐スティッキング性の双方がバランスよく改善されることを見出した。

【0006】

【発明の実施の形態】

(メタ) アクリロニトリル

本発明においては、(メタ) アクリロニトリルを単量体の一部として使用することが必須である。この(メタ) アクリロニトリルは、耐スティッキング性の改良を目的として添加されるものである。

(メタ) アクリル酸エステル

本発明において使用される(メタ) アクリル酸エステルとしてはエステル部分の炭素数が1~12のものが好ましく、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられ、中でも好ましくはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチルである。この(メタ) アクリル酸エステルは、耐スティッキング性の改良を目的として添加されるものである。

【0007】 エチレン性不飽和カルボン酸

本発明において使用されるエチレン性不飽和カルボン酸は炭素数が3~5のものが好ましく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等のモノまたはジカルボン酸が挙げられ、中でも好ましくはメタクリル酸、イタコン酸である。このエチレン性不飽和カルボン酸は、重合体エマルジョンの機械的安定性を高めることを目的として添加される。

その他の単量体

本発明においては、所望の効果を損なわない範囲において、他の共重合可能な単量体を添加することもできる。その例としては、ブタジエン、イソブレン、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、塩化ビニル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。上記の(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸の単量体の使用割合は、特に限定されないが、例えば(メタ) アクリロニトリル100重量部に対して(メタ) アクリル酸エステル50~500重量部、エチレン性不飽和カルボン酸1~50重量部の範囲が望ましい。上記のような各単量体の使用割合において、次に乳化重合が行われる。乳化重合は、上記各単量体、乳化剤およびレドックス重合開始剤を用い、水系において行うことができる。

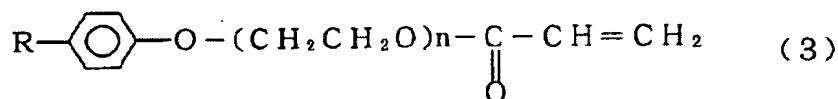
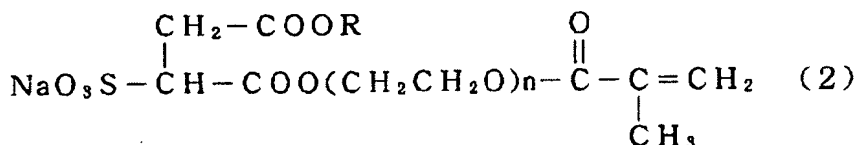
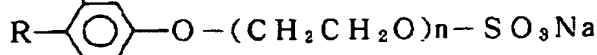
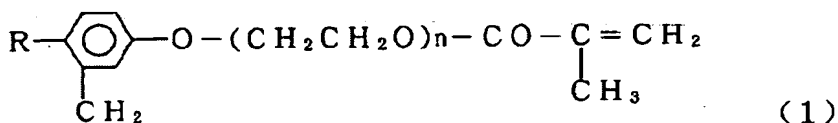
【0008】 乳化剤

本発明に用いる乳化剤としては、従来から使用されているアニオン系やノニオン系の乳化剤を用いることができるが、ラジカル重合能を有する乳化剤を使用すると、得られる重合体エマルジョンの安定性や感熱記録体の耐スティッキング性や地肌カブリの防止に有利である。ラジカル重合能を有する乳化剤の例としては、下記一般式

(1)~(3)で示されるものが挙げられる。

【0009】

【化1】



(式中、Rは炭素数5～13のアルキル基を表し、nは2～20の値を有する)

【0010】乳化剤の使用量は、全単量体に対し0.5～5.0重量%が好ましい。0.5重量%未満では、生成された重合体エマルジョンの機械的安定性が低く、さらに重合速度も遅くなる。逆に5.0重量%を超えると、得られる感熱記録体の耐スティッキング性、耐水性、発色性が低下する恐れがある。

【0011】レドックス重合開始剤

本発明で使用されるレドックス重合開始剤は、酸化剤—還元剤—活性剤からなるレドックス重合開始剤である。酸化剤としては、ヒドロペルオキシドおよび／または過硫酸塩が使用され、例えばヒドロペルオキシドとして、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロペルオキシド等、また過硫酸塩として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。酸化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して0.001～0.1重量部、好ましくは0.01～0.1重量部である。0.001重量部未満の使用量では重合を完結させるためには長時間の反応が必要となるばかりでなく、反応が完結せず、また0.1重量部を超える使用量では、得られる感熱記録体の耐薬品性、耐スティッキング性が低下し好ましくない。還元剤としては、グルコース、デキストロース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート（ロンガリット）、チオ硫酸ナトリウム等が使用される。活性剤としては、硫酸第一鉄、硫酸銅、ヘキサシアノ鉄（III）カリウム等を使用することができる。これら還元剤および活性剤の使用量はそれぞれの開始剤系の組合わせに応じ適宜決定できるが、通常還元剤の場合は全単量体100重量部に対し

て0.001～0.1重量部、好ましくは0.01～0.1重量部、活性剤の場合は全単量体100重量部に対して0.001～0.1重量部、好ましくは0.001～0.01重量部とするのが良い。

【0012】乳化重合

上記の各種単量体、乳化剤および重合開始剤を用いて、続いて乳化重合を行う。この乳化重合は、反応系水相の溶存酸素濃度を0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液における溶存酸素濃度以下に保持させて行われる。低い溶存酸素濃度によって、重合開始剤量を極めて少なくすることができ、しかも比較的短時間で安定な重合体エマルジョンを得ることができる。

【0013】次に、乳化重合の場合の1例につき詳述する。まず、反応容器に脱酸素モジュールにより脱酸素化された脱イオン水（以下、脱酸素脱イオン水という）および少量の乳化剤を仕込む。別に、脱酸素脱イオン水に、単量体および少量の乳化剤を加えて乳化し単量体乳濁液を調製し、これを滴下装置に仕込む。上記の反応容器と滴下装置の2つに、重亜硫酸ソーダや重亜硫酸カリなどの重亜硫酸塩を添加するか、および／または脱酸素した窒素ガスを液中まで導入しバブリングする。反応系水相の溶存酸素濃度は、0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液中に電極を浸漬し、その溶存酸素濃度をゼロppmに校正した溶存酸素濃度計〔東亜電波（株）製〕を用いてゼロppmまたはそれ以下を示すようになるまで、上記の脱酸素操作を続ける。続いて、レドックス重合開始剤を、反応容器中の脱酸素脱イオン水に溶解する。以上で準備を終え、レドックス重合開始剤の分解温度以上、例えば50℃以下、好ましくは30℃以下の温度にて乳化重合を行う。この条件は従来の乳化重合のように単に反応系を窒素置換した程度では達成できない程の溶存酸素濃度である。これは、上記のように例えば重亜硫酸塩を添加するか、および／または窒素ガスを十分にバブリングす

ることにより達成することができる。溶存酸素濃度がこの水準を超える時は重合が進行せず、分子量が高められず、耐スティッキング性が低下する恐れがあり、また重合開始剤および／または乳化剤の増量を必要とする。

【0014】かくして得られる重合体エマルジョンの耐スティッキング性を更に改善するために、重合体エマルジョンに多価金属塩を添加することができる。この添加により、重合体中のカルボン酸を金属架橋することができ、耐スティッキング性がより改善される。かかる多価金属塩とは2価または3価の金属塩であることができ、水溶性のものが好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、錫、クロム等の酢酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩等が挙げられる。中でも好ましくは亜鉛の炭酸アンモニウム塩が良い。多価金属塩の添加量は、存在するカルボン酸に対し、0.5～1.0当量用いるのが好ましい。本発明においては、乳化重合により得られた重合物のガラス転移点は、0～30℃のものが好ましい。ガラス転移点が0℃未満になると耐スティッキング性に劣り、逆に30℃を超えると接着性が低下する恐れがある。更に、本発明に使用される重合体エマルジョンは、その乾燥皮膜のトルエン可溶部が5%以下で、不溶部のトルエン膨潤度が200%以下であることが好ましい。乾燥皮膜のトルエン可溶部が5%より多く、不溶部のトルエン膨潤度が200%より多いと、感熱記録体の耐スティッキング性が劣る。

【0015】ロイコ染料

本発明で使用されるロイコ染料としては、各種公知のものが使用可能であるが、その具体例としては、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,7-ジメチルフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-アセチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-ジエチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フ

ルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルアニリノフルオラン等が挙げられる。なお、これらのロイコ染料は必要に応じて2種類以上を併用することができる。

【0016】呈色剤

ロイコ染料と反応して発色させる呈色剤としては、各種公知のものが使用可能で、例えば4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4,4'-(1,3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-3',4'-トリメチレンジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-3',4'-テトラメチレンジフェニルスルホン、3,4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸-p-メトキシベンジル、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体等のフェノール性化合物、4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミン)ジフェニルメタン等のスルホニル尿素誘導体、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-イソプロピルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-(α-メチルベンジル)サリチル酸、3-クロル-5-(α-メチルベンジル)サリチル酸、3-フェニル-5-(α,α-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、4-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸、4-(3-p-トリルスルホニルプロピルオキシ)サリチル酸等の芳香族カルボン酸等の亜鉛塩等が挙げられる。これらの中でも、4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミン)ジフェニルメタンが記録像の保存性に優れ好ましい。なお、これらの呈色剤も勿論必要に応じて2種以上を併用することができる。

【0017】使用割合

上記のロイコ染料と呈色剤の使用割合は用いるロイコ染料と呈色剤の種類に応じて適宜選択すべきもので、特に限定するものではないが、ロイコ染料1重量部に対して1～10重量部程度、好ましくは2～6重量部程度の呈色剤が使用される。また、本発明では目的に応じて増感剤を併用することもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド類、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、

1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、パラベンジルピフェニル、ナフチルベンジルエーテル、ベンジル-4-メチルチオフェニルエーテル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸-ジ-p-クロルベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステルおよび各種公知の熱可融性物質等が挙げられる。中でも1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタンが特に好ましい。増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤100重量部に対して400重量部以下程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0018】感熱記録層の保存性を更に改良するために保存性改良剤を添加することも何ら差し支えない。このような保存性改良剤としては、例えば4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸等のヒンダードフェノール類、4-(2-メチル-1,2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-(2-エチル-1,2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-3,4-エポキシブチル)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-2,3-エポキシブチル)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-1,2-エポキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-2,3-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-1,2-グリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-2',4'-ジメチルジフェニルスルホン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-2',4'-ジクロロジフェニルスルホン、4-(2-メチル-グリシジルオキシメトキシ)ジフェニルスルホン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-4'-(p-メトキシベンジルオキシ)ジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン誘導体が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて2種以上の化合物を併用することもできる。

【0019】これらのロイコ染料、呈色剤、増感剤、保存性改良剤等は、それぞれ別々にあるいはロイコ染料等と共に水を分散媒体として使用し、縦型あるいは横型サ

ンドミル、アトライター、ボールミル、コボルミル等の各種湿式粉碎機によって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩およびそれらの誘導体等のような水溶性高分子化合物のほか、界面活性剤等と共に分散させ、分散液とした後、感熱記録層用塗料の調製に用いられる。本発明において、他に感熱記録層を構成する材料としては接着剤、無機または有機顔料、ワックス類、金属石鹸、更に必要に応じて紫外線吸収剤、保存性改良剤、蛍光染料、着色剤等を挙げることができる。

【0020】接着剤の具体例としては、前述の重合体エマルジョンは勿論のこと、例えばポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、ブチラール化ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、スルホン基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉およびその誘導体、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の塩、イソプロピレン-無水マレイン酸共重合体の塩等の水溶性樹脂、スチレン-ブタジエンラテックス、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、ポリ塩化ビニリデンエマルジョン、メタクリル酸エステル共重合エマルジョン、アクリル酸エステル共重合体エマルジョン等の水分散性樹脂が使用できる。

【0021】顔料としては、例えばクレー、焼成クレー、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、珪藻土、合成珪酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機系微粉末、並びに尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系樹脂微粉末を挙げることができる。ワックスとしては、パラフィンワックス、カルナバロウワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスのほか、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、および高級脂肪酸エステル等が挙げられる。本発明においては、保護層には上記特定の接着剤を用いるものであるが、本発明の所望の効果を損なわない限りにおいて、各種公知の接着剤を併用することも可能で、例えば澱粉類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共

重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン等を用いることができる。

【0022】保護層用塗液中には必要に応じてグリオキザール、メチロールメラミン、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硼酸、塩化アンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム等の耐水化剤を添加してもよい。またステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤、消泡剤、カリミョウバンや酢酸アルミニウム等の水溶性多価金属塩、ベンゾフェノン系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤、蛍光染料、着色染料等の各種助剤を適宜添加することもできる。なお、本発明に使用できる支持体は、特に制限するものではなく、従来から感熱記録体の支持体として一般的に使用されているものであることができる。例えば、酸性紙あるいは中性紙さらには顔料塗工紙などの紙類、透明あるいは半透明の合成樹脂フィルム類、合成紙類等が挙げられる。

【0023】感熱記録層および保護層の形成方法などについては特に限定されるものではなく、従来から周知慣用の技術に従って形成することができ、例えばエアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショート・ドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、マイクログラビアコーティング等の適当な塗布方法により感熱記録層用塗液を乾燥重量で2~15g/m²、好ましくは3~12g/m²、また保護層用塗液を乾燥重量で0.5~7.0g/m²、好ましくは1.0~4.0g/m²の範囲となるように塗布・乾燥するのが望ましい。本発明の感熱記録体には感熱記録層と反対側に必要に応じて裏面層を設け、カールの矯正を図ることができる。裏面層（バックコート層）の塗料、および塗工方法は保護層と同様のものを利用してよいし、必要に応じて塗工量、樹脂/顔料比率は変更して差し支えない。更に、必要に応じて感熱記録層の下にアンダーコート層を設ける等の諸種の変形をすることは何ら差し支えない。各層を設けた後、スーパーキャレンダー処理を施し、画質、画像濃度を向上させることもできる。

【0024】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中の「部」および「%」は、特記しない限り、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

実施例1

① 重合体エマルジョンの製造

攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下ロート、窒素ガス通気管および酸素濃度計の電極を備えた1リットルの

フラスコに、乳化剤としてメタクリロキシポリエチレングリコール-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ（ポリエチレングリコールの重合度=15）1.5g、硫酸第1鉄 0.002gおよび水 200gを仕込んだ。この時の溶存酸素濃度は5~7ppmであった。別に1リットルビーカーに、アクリル酸ブチル 150g、アクリル酸エチル 200g、アクリロニトリル 150g、メタクリル酸 10g、メタクリロキシポリエチレングリコール-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ（ポリエチレングリコールの重合度=15）1.5gおよび水 228gを仕込み、ホモキサーで乳化した。この時の酸素濃度は8~9ppmであった。単量体乳化物の入ったビーカーおよびフラスコに、脱酸素した窒素ガスを50~100ml/分の割合で2時間吹き込むと、0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液でゼロに校正した溶存酸素濃度計が0ppmを示した。両系の溶存酸素濃度が0ppm以下になった後、単量体乳化物、tert-ブチルヒドロペルオキシドの0.3%水溶液 20g、およびホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラートの0.5%水溶液 20gを3時間かけてフラスコ内に滴下した。この間、系の温度は30~34℃に保った。滴下終了後、1時間同温度に保持し熟成した。10%苛性ソーダ 5gを添加して系を中和後、固形濃度が45%となるように水を添加して重合体エマルジョンを得た。

【0025】② A液調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 15部、1,2-ジ（3-メチルフェノキシ）エタン 20部、メチルセルロースの5%水溶液 5部、および水 60部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmとなるまで粉碎して、A液を得た。

③ B液調製

4,4'-イソプロピリデンジフェノール 35部、メチルセルロースの5%水溶液 5部、および水 60部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0μmとなるまで粉碎して、B液を得た。

④ 感熱記録層用塗液の調製

A液 100部、B液 100部、ポリビニルアルコール（商品名：PVA110、クラレ社製）の10%水溶液 100部、軽質炭酸カルシウム 10部、および水 50部からなる組成物を混合・攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

⑤ 保護層用塗液の調製

カオリン（商品名：HGクレイ、ヒューバー社製）60部、上記①により得られた重合体エマルジョン（固形濃度45%）70部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液 25部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの5%水溶液 5部、および水 300部からなる組成物を混合・攪拌して保護層用塗液を得た。

⑥ 感熱記録体の作製

坪量65g/m²の上質紙の片面に、感熱記録層用塗液お

および保護層用塗液を乾燥後の塗布量が $5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $3\text{g}/\text{m}^2$ となるように順次塗布乾燥して、感熱記録層および保護層を設けた後、スーパーキャレンダー処理して感熱記録体を得た。

【0026】実施例2

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、フラスコおよびビーカーに乳化剤として仕込んだメタクリロキシポリエチレングリコール-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ 1.5g の代わりに、フラスコに乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1.5g 、ビーカーに乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1.5g およびポリオキシエチレンラウリルエーテル(エチレンオキシドの重合度=50) 15g を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0027】実施例3

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、tert-ブチルヒドロペルオキシドの0.3%水溶液 20g の代わりに、クメンヒドロペルオキシドの0.15%水溶液 10g および過硫酸アンモニウムの0.1%水溶液 10g を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0028】実施例4

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、得られた重合体エマルジョン中に、更に酢酸カルシウムの10%水溶液を 5g 添加した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0029】実施例5

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、メタクリル酸 10g の代わりにイタコン酸 10g を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0030】実施例6

実施例1の③B液調製において、4,4'-イソプロピリデンジフェノールの代わりに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0031】実施例7

実施例1の③B液調製において、4,4'-イソプロピリデンジフェノールの代わりに4,4'-ビス(p-トルエンスルホン)アミノカルボニルアミン)ジフェニルメタンを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0032】実施例8

実施例1の⑥感熱記録体の作製において、支持体として上質紙の代りに合成紙(商品名:ユボFPH-80、王子油化合成紙製)を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0033】実施例9

実施例1の⑥感熱記録体の作製において、支持体として上質紙の代りに $75\mu\text{m}$ のPETフィルム(帝人製)を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得

た。

【0034】比較例1

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、アクリロニトリル 150g の代わりにアクリル酸ブチル 150g を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0035】比較例2

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、アクリル酸ブチル 150g およびアクリル酸エチル 200g の代わりにスチレン 150g およびブタジエン 200g を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0036】比較例3

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、tert-ブチルヒドロペルオキシドの0.3%水溶液 20g およびホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラートの0.5%水溶液 20g の代わりに、tert-ブチルヒドロペルオキシドの5%水溶液 20g およびホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラートの5%水溶液 20g を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0037】比較例4

実施例1の①重合体エマルジョンの製造において、単量体乳化物の入ったビーカーおよびフラスコに窒素ガスを吹き込まずに重合体エマルジョンを製造した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0038】比較例5

実施例1の⑤保護層用塗液の調製において、重合体エマルジョン 70 部の代わりにポリビニルアルコール(商品名:PVA117、クラレ社製)の10%水溶液 300 部を用い、水を 300 部から 70 部にした以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0039】比較例6

実施例1の⑤保護層用塗液の調製において、重合体エマルジョン 70 部の代わりにポリビニルアルコール(商品名:PVA117、クラレ社製)の10%水溶液 300 部を用い、水の添加量を 300 部から 70 部に減じ、更に、⑥感熱記録体の作製において、支持体として上質紙の代りに $75\mu\text{m}$ のPETフィルム(帝人製)を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。かくして得られた重合体エマルジョンおよび感熱記録体について以下の評価を行い、得られた結果をそれぞれ表1および表2に示した。

【0040】重合体エマルジョンの評価

〔重合体エマルジョンの粘度〕固形濃度45%、 30°C における重合体エマルジョンの粘度をB型粘度計にて測定した。

〔重合体エマルジョンのpH〕固形濃度45%、 25°C における重合体エマルジョンのpHをpHメーター(堀場製作所社製)にて測定した。

〔ガラス転移点〕乾燥後の厚さが約50 μ mとなるように、重合体エマルジョンをアルミ箔上に塗布、乾燥（60℃、5時間乾燥）して得られた重合体フィルムのガラス転移点を示差熱分析計（セイコー電子工業社製）にて測定した。

〔耐トルエン性〕上記ガラス転移点の測定の際に使用した3cm \times 3cmの重合体フィルム（W）を、10ml、25℃のトルエンに24時間浸し、トルエンに溶出された重合体フィルム量（A）を測定し、A/Wを求めると共に、トルエンに膨潤された重合体フィルム量（B）を測定し、B/Wを求めた。

【0041】感熱記録体の評価

〔白色度〕地肌カブリの程度を評価するためにハンター白色度計で感熱記録体の白色度を測定した。

〔発色濃度〕感熱シミュレーター（大倉電機社製、TH-PMD）を用いて、印加エネルギー 0.4mj/dotで感熱記録体に記録を行い、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、RD-100R型）で測定した。

〔ヘッド粕〕感熱シミュレーター（大倉電機社製、TH-PMD）を使用し、印加エネルギー 0.4mj/dotの条件で約10mの長さの感熱記録体に連続記録を行った後、ヘッド上に付着した粕を観察した。

◎：粕付着が全くない。

○：粕が僅かに付着しているが印字には全く支障はない。

△：粕付着がやや多く、要求品質によっては問題となる。

×：粕付着が多く、印字にも支障を生じ、実用化できない。

〔耐水性〕感熱記録体を水中に1分間浸漬させた後取り出し、保護層面同士を重ね合わせ、乾燥後剥がす。

○：保護層面が支障なく剥がれる。

×：剥がす時、保護層、記録層、支持体のどこかが破壊されたり剥離する。

〔耐スティッキング性〕感熱シミュレーター（大倉電機社製、TH-PMD）を使用し、印加エネルギー 0.4mj/dotで感熱記録体に記録を行った後、保護層に発生したスティッキングの度合いを目視で判定した。

◎：スティッキングが殆どない。

○：スティッキングが少し認められるが、実用上問題ない。

×：スティッキングが多く発生しており、実用化できない。

【0042】

【表1】

重合体エマルジョン	固形濃度 (%)	粘度 (cps)	pH	ガラス転移点	耐トルエン性	
					溶出(%)	膨潤(%)
実施例1	45	80	7.8	11℃	1.0	150
実施例2	45	210	8.0	10℃	3.1	180
実施例3	45	50	7.9	9℃	1.0	110
実施例4	45	50	8.0	10℃	0.5	90
実施例5	45	40	7.1	8℃	0.6	120
比較例1	45	50	8.5	-15℃	15	600
比較例2	45	70	7.9	0℃	10	500
比較例3	45	130	8.8	10℃	7.5	510
比較例4	重合体エマルジョン得られず					

【0043】

【表2】

	白色度 (%)	発色濃度	ヘッド粕	耐水性	耐ステッピング性
実施例1	82.1	1.20	◎	○	◎
実施例2	81.8	1.22	○	○	○
実施例3	82.3	1.21	◎	○	◎
実施例4	83.1	1.18	◎	○	◎
実施例5	82.5	1.19	◎	○	◎
実施例6	83.5	1.25	◎	○	◎
実施例7	80.8	1.19	◎	○	◎
実施例8	83.7	1.28	◎	○	◎
実施例9	80.5	1.13	○	○	○
比較例1	80.2	1.23	×	○	×
比較例2	79.8	1.26	×	○	×
比較例3	80.5	1.22	×	○	×
比較例4	79.3	1.21	×	○	×
比較例5	79.0	1.08	○	×	○
比較例6	80.4	1.12	△	×	×

【0044】

ッキング性の双方に優れた感熱記録体が提供される。

【発明の効果】本発明によれば、耐水性および耐ステ

フロントページの続き

(72)発明者 稲田 忠博

兵庫県龍野市揖保町揖保中251番地1号

昭和高分子株式会社大阪研究所内